

DEPOSITION OF DIAMOND FILM AND APPARATUS THEREFOR

Publication number: JP10101479

Publication date: 1998-04-21

Inventor: SIMPSON MATTHEW

Applicant: SAINT GOBAIN NORTON IND CERAMI

Classification:

- international: C30B25/14; C23C16/26; C23C16/27; C23C16/448; C23C16/509; C30B29/04; H01L21/205; C30B25/14; C23C16/26; C23C16/448; C23C16/50; C30B29/04; H01L21/02; (IPC1-7): C30B29/04; C23C16/26; C30B25/14; H01L21/205

- european: C23C16/27K2; C23C16/448B; C23C16/509

Application number: JP19970145285 19970603

Priority number(s): US19960019313P 19960607

Also published as:



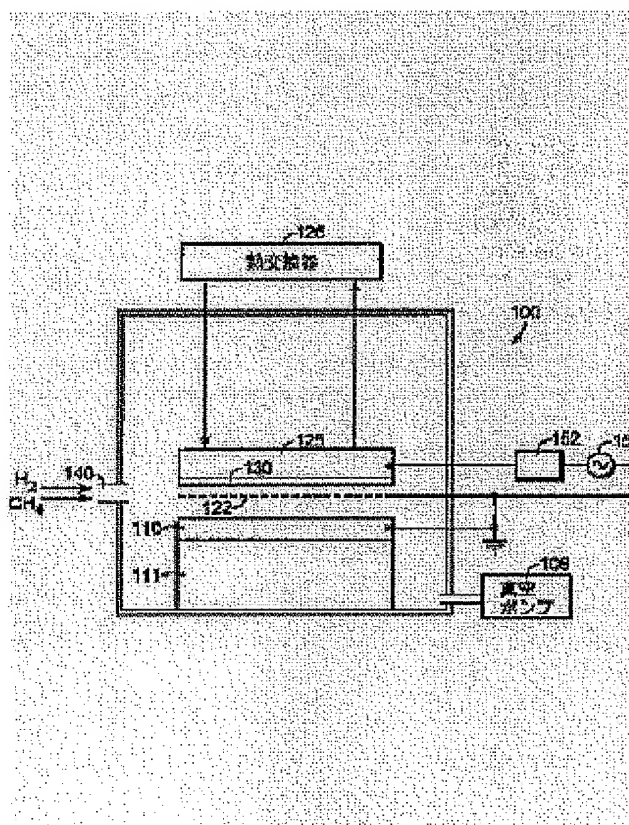
EP0814176 (A)

EP0814176 (A)

Report a data error he

Abstract of JP10101479

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a technology and apparatus for producing synthetic diamond film in high efficiency at a low cost by making use of atomic hydrogen and electron source gas. **SOLUTION:** This method for depositing diamond film is such one that an environment containing a mixture of a diamond-forming gas and electron source gas is provided, an electric field is applied to the environment in order to accelerate the free electrons in the electron source gas, the free electrons dissociate the hydrogen in the diamond-forming gas to effect generation of atomic hydrogen; a deposition surface 110 is provided inside the environment, and the aimed diamond is deposited from the diamond-forming gas onto the surface 110 by making use of the atomic hydrogen. This apparatus for depositing a diamond film comprises a chamber, reaction zone, means for feeding the reaction zone with both the diamond-forming gas and electron source gas, means for applying electric field to the reaction zone, and the deposition surface 110 in the vicinity of the reaction zone.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-101479

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月21日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 3 0 B 29/04

C 3 0 B 29/04

J

C 2 3 C 16/26

C 2 3 C 16/26

C 3 0 B 25/14

C 3 0 B 25/14

H 0 1 L 21/205

H 0 1 L 21/205

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平9-145285

(22) 出願日 平成9年(1997) 6月3日

(31) 優先権主張番号 60/019313

(32) 優先日 1996年6月7日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 597067518

サンゴバン インダストリアル セラミ

ックス, インコーポレイティド

アメリカ合衆国, マサチューセッツ

01615-0138, ウォーセスター, ボックス

ナンバー 15138, ニュー ボンド ス

トリート 1

(72) 発明者 マシュー シンプソン

アメリカ合衆国, マサチューセッツ

01532, サドベリー, ブラックスミス ド

ライブ 15

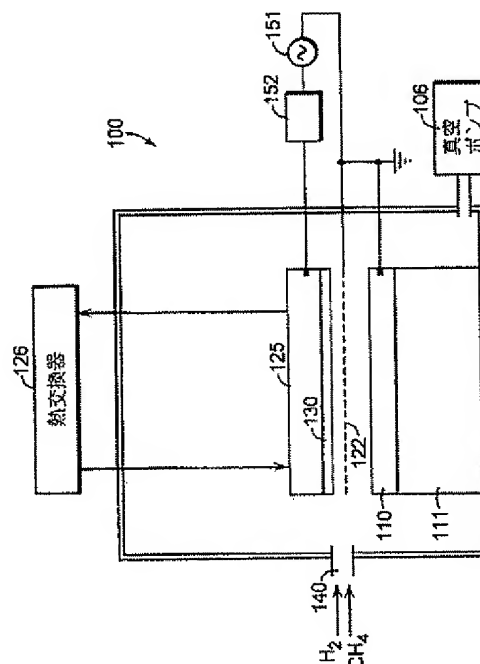
(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

(54) 【発明の名称】 ダイヤモンド膜の堆積方法及装置

(57) 【要約】

【課題】 原子状水素と電子源ガスを利用し、高い効率と低いコストで合成ダイヤモンド膜を製造するための技術と装置を提供する。

【解決手段】 ダイヤモンド生成用ガスと電子源ガスの混合物を含む環境を提供し、その電子源ガスの自由電子を加速するためにその環境の中に電場を印加し、その自由電子はそのダイヤモンド生成用ガスの中の水素を解離して原子状水素を発生させ、その環境の中に堆積表面を提供し、その原子状水素を利用してそのダイヤモンド生成用ガスからその堆積表面にダイヤモンドを堆積させる、各工程を含むダイヤモンド膜の堆積方法である。さらに、チャンバー、反応ゾーン、ダイヤモンド生成用ガスと電子源ガスをその反応ゾーンに供給するための手段、その反応ゾーンの中に電場を印加する手段、及びその反応ゾーンの近隣の堆積表面を含んでなる装置である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ダイヤモンド生成用ガスと電子源ガスの混合物を含む環境を提供し、

その電子源ガスの自由電子を加速するためにその環境の中に電場を印加し、その自由電子はそのダイヤモンド生成用ガス中の水素を解離して原子状水素を発生させ、その環境の中に堆積表面を提供し、その原子状水素を利用してそのダイヤモンド生成用ガスからその堆積表面上にダイヤモンドを堆積させる、各工程を含むことを特徴とするダイヤモンド膜の堆積方法。

【請求項2】 チャンバー、

そのチャンバーの中の反応ゾーン、

ダイヤモンド生成用ガスと電子源ガスをその反応ゾーンに供給するための手段、

その電子源ガスの自由電子を加速し、そのダイヤモンド生成用ガスの水素を解離させて原子状水素を発生させるための、その反応ゾーンの中に電場を印加する手段、及びその反応ゾーンの近隣の堆積表面、を含んでなる装置であって、

その原子状水素を利用し、そのダイヤモンド生成用ガスからその堆積表面上にダイヤモンド膜を堆積させることを特徴とするダイヤモンド膜の堆積装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ダイヤモンドの合成に関するものであり、より詳しくは、化学蒸着によってダイヤモンド膜を製造するための改良された方法と装置に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】ダイヤモンドは、卓越した硬度、熱伝導率、光透過性などの数多くの比類ない特性を有する。化学蒸着によって製造された合成ダイヤモンドは、磨耗部材、放熱子、光学窓のような実際の用途に商業的に実用化している。しかしながら、CVDダイヤモンドの製造コストは近年低下したものの、特に高品質のCVDダイヤモンドは依然として非常に高価である。

【0003】化学蒸着によって合成ダイヤモンドを製造するコストが割合に高いことには、いくつかの要因がある。このようなコスト要因の1つは、製造設備そのものの投資コストである。第2のコスト要因は原料物質のコストである。水素を利用した蒸着の最も一般的なプロセス（例えば、アークジェットプラズマCVD、マイクロ波プラズマCVD、ホットフィラメントCVD）において、水素ガスと炭化水素ガスが堆積プラズマの原料ガスであり、水素：炭化水素の比は100：1のオーダーである。一部のプロセスにおいて、水素は割合に多量に消費され、このため、水素ガスのコストはCVD合成ダイヤモンドの製造コストの非常に重大な要因となる場合がある。これらのプロセスのもう1つの非常に重大なコ

スト要因は、ダイヤモンド成長を促進するため、水素ガス（H₂）を堆積領域で使用される原子状水素に解離させるための電力コストである。このコスト要因は、2つの関連する一次要因の結果として考えることができ、即ち、電力が水素を解離する効率と、その解離した水素が堆積領域まで運ばれる効率である。これらの2種の効率の積が、電力が水素をダイヤモンド堆積プロセスの促進に有用な位置で利用可能な解離水素に転化する効率を決める。

10 【0004】既存のダイヤモンド堆積技術は、水素の利用、及び/又は堆積表面で解離水素を得るための電力の利用において、非効率的である。アークジェットプラズマ技術は、割合に高い固定費を有し、無駄な熱を生じ、原子状水素を対流によって輸送して割合に乏しい効率で使用する。マイクロ波CVD装置と平面状ホットフィラメントCVD装置は、いずれも割合に広い分散した領域にわたって原子状水素を生成する。マイクロ波プラズマの高温の熱電子は、最少限のガス加熱で水素ガスを効率的に解離するが、マイクロ波装置はコストの高い電源を使用し、固定費が高く、輸送効率が乏しい。平面状ホットフィラメントは安価な直流電力を使用し、フィラメントが堆積表面に近接した場合は輸送効率が高い。しかしながら、ホットフィラメント装置は解離効率の値が非常に低く、ガスの加熱のために供給エネルギーの殆どを無駄にする。

20 【0005】本発明の目的の1つは、高い効率と低いコストで合成ダイヤモンド膜を製造するための技術と装置を提供することである。

【0006】

30 【課題を解決するための手段及び発明の効果】ダイヤモンド膜の堆積は、堆積表面に近接した割合に大きい面積の源を使用することによって、且つ原子状水素(atomic hydrogen)を堆積表面まで搬送するのに主として分子拡散を利用することによって改良することができる。堆積表面に近接した割合に大きい面積の源の使用は、原子状水素（最も高価な原料物質）のロスをも最少限にし、堆積表面における実質的に均一な堆積環境を促し、それによって、均一性(homogeneity)の問題をも最少限にする。対流ではなくて小経路の拡散を利用することは、均一性を容易にし、原子状水素のロスをも最少限にする。

40 【0007】米国特許出願第08/607279号において、化学蒸着によってダイヤモンド膜を堆積させる装置と方法を開示している。その装置のある形態において、水素と炭化水素ガスの環境を収めた堆積チャンバーが提供される。原子状水素を得るため、誘電性バリアの放電によってその環境の水素ガスを解離する手段が提供される。ダイヤモンドは、原子状水素によって促進されながら、炭化水素ガスから堆積表面上に堆積する。

50 【0008】この米国特許出願第08/607279号に開示された態様において、水素ガスを解離させるため

の手段は、第1電極、第1電極からスペースを設けて配置された第2電極、その第1と第2の電極の間の誘電性バリア、及びその第1と第2の電極の間に電圧を印加するための手段を備える。この態様において、水素ガスを解離させる手段は、堆積表面から10mm未満の距離で水素ガスを解離させるように作用する。

【0009】作動周波数は、必要なパワー密度を提供するのに十分な程度に高く、プラズマが再結合してサイクルの間に消失する時間を有する程度に低い。開示された好ましい態様において、電圧を印加するための手段は、1kV~10kV（より好ましくは1.5kV~3.5kV）の範囲の交流電圧を印加する手段を備え、10kHz~100kHz（より好ましくは30kHz~50kHz）の範囲の周波数を有し、且つエネルギーの効率的変換を促進する共振整合回路を備える。その堆積の動作パワー密度(operating power density)は、少なくとも5W/cm²であることが好ましい。このパワー密度は、オゾン発生用に誘電性バリア放電で一般に使用されるパワー密度よりもかなり高い。

【0010】開示の1つの態様において、第1電極はグリッド(grid)電極であり、第2電極はソリッド(solid)電極である。グリッド電極はソリッド電極と堆積表面の間に配置される。この態様の1つの形態において、誘電性バリアは、冷却される第2電極の上に配置される。誘電性バリアは、好ましくは、15~150μmの範囲の厚さを有するポリマーフィルム誘電体のカバーを備える。ガス間隙が絶縁破壊(break down)すると、電荷が誘電体上に蓄積する。蓄積した電荷による電場は、数ナノ秒後に印加電場を打ち消し、マイクロ放電が消失する。すると直ちに、間隙の別な位置で別なマイクロ放電が現れる。これらのマイクロ放電は、時間と空間に関してランダムに分布する。平均するとそれらは電極表面を均等に網羅する。印加電圧が最大(dV/dt=0)に達するとき、誘電体を通る変位電流は0であり、極性が逆転して絶縁破壊値に達するまで全ての放電は消失する。誘電体は、1つの放電の期間を制限し、且つ放電を電極表面の全体に均等に広げる。

【0011】グリッド電極と他方の電極の間で発生した原子状水素は、堆積表面まで拡散し、ダイヤモンド堆積に寄与する。冷却された誘電体は非触媒であり、電極表面上での再結合を妨げる。気相中の体積再結合は、電極と基材の間の隙間を僅か数ミリメートルにすることによって回避される。割合に低い動作圧力（好ましくは10~100トール、より好ましくは40トール未満）では、この距離を拡散するための時間は、体積再結合に必要な時間に比較して短く、このため0.75のような割合に高い輸送効率がこの技術によって予測される。

【0012】開示のアプローチにおける1つの長所は、誘電性バリアの放電が水素を解離する効率である。もう1つの長所は、解離水素がその機能を発揮する堆積表面

に割合に容易に拡散できることである。解離水素が堆積表面まで運ばれないことによる効率の低下が最少限にされる。また、分配された原子状水素の発生とその拡散によって均一性が高められる。さらにもう1つの長所は、堆積プロセスの際に再結合する解離水素が、誘電性バリアの放電によって再度解離されることができ、箇所拡散することができ、それによって水素のリサイクルが行われることである。これらの要因は、堆積プロセスに必要な水素ガスの体積を少なくし、所定量のダイヤモンド膜を製造するのに必要な電力を低減することができる。さらに、サイズの縮小に伴う一次コスト、堆積モジュールを多重にし得ること、電極の双方の面及び/又は基材表面を使用することは、設備投資コストを削減することができる。

【0013】ダイヤモンド堆積のための本発明の技術と装置は、誘電性バリアを必要とせずいろいろな仕方でも原子状水素を生成させる仕方と比較し、上記の多くの特長を有する。本発明の1つの態様において、次の工程を含むダイヤモンド膜の堆積方法が提供され、即ち、ダイヤモンド生成用ガスと電子源ガスの混合物を含む環境を提供し、電子源ガスの自由電子を加速するためにその環境の中に電場を印加し、その自由電子はダイヤモンド生成用ガスの水素を解離して原子状水素を生成させ、環境中に堆積表面を提供し、原子状水素を利用しながら、ダイヤモンド生成用ガスから堆積表面上にダイヤモンドを堆積させる。

【0014】本発明の好ましい態様において、ダイヤモンド生成用ガスは、水素ガスと炭化水素ガスを含んでなる。電子源ガスは、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Hg、Mn、Yb、Tl、Bi、Te、Pb、これらの水素化物、これらの炭化物、及びこれらの合金のガスからなる群より選択されたガスを含むことができる。なかでも今のところ好ましいと考えられるガスはK（カリウム）、Na（ナトリウム）、Zn（亜鉛）であり、Kが現状では最も好ましいと考えられる。

【0015】本発明の1つの態様にしたがったダイヤモンド膜の態様装置は、チャンバー、チャンバー中の反応ゾーン、ダイヤモンド生成用ガスと電子源ガスを反応ゾーンに供給する手段、電子源ガスの自由電子を加速しダイヤモンド生成用ガスの水素を解離させて原子状水素を生成させるために反応ゾーンに電場を印加する手段、及び反応ゾーンに隣接した堆積表面を含んでなり、それによって、ダイヤモンド膜が、原子状水素に促進され、ダイヤモンド生成用ガスから堆積表面に堆積する。

【0016】この装置の1つの態様において、電場を印加するための手段は、間隔を設けて配置され、反応ゾーンを収容する導電性プレートを含んでなる。この態様の1つの状態において、堆積表面はそのプレートの両面である。この装置のもう1つの形態において、堆積表面

10

20

30

40

50

は、反応ゾーンを収容するプレートを含んでなり、電場印加手段は、プレート（やはり反応ゾーンを収容する）から間隔を設けて配置された電極を含んでなる。

【0017】本発明のこの他の特徴と長所は、添付の図面と併せて以下の詳細な説明を考察することによって明らかになるであろう。

【0018】

【発明の実施の形態】図1に関し、上記に引用した米国特許出願第08/607279号の1つの態様に開示された装置100の図が示されている。真空チャンバー105が真空ポンプ106に接続される。基板110が、熱絶縁性の台又はベース111の上に載置される。ベースは温度調節器を備えることができる。基板110の上に間隔を設けてグリッド電極122が装着され、このグリッド電極122は、図2に例示されたような導電体の四角パターンの網状であることができる。グリッド電極122の上に間隔を設けてもう1つの電極125が装着される。グリッド電極122に相対する電極125の面は誘電性材料130で被覆される。基板110と電極122・125は任意の適切な形状でよく（この態様及びその他の態様において）、例えば円板状や四角形である。また、電極125は温度調節されることができ、例えば流体が流れる熱交換器126を用い、電極と誘電体を冷却することができる。原料ガスは140から導入される。例示の態様において、原料ガスは、水素と炭化水素の例えばメタンである。窒素、アルゴン、水銀蒸気及び／又は酸素、及びその他の炭化水素のような付加的なガスを含めることもできる。高電圧交流電源151と整合回路152が、グリッド電極122とソリッド電極125の間に接続される。

【0019】交流電圧は、好ましくは1kV～10kV（より好ましくは1.5kV～3.5kV）の範囲にあり、好ましくは10kHz～100kHz（より好ましくは30kHz～50kHz）の範囲の周波数を有する。基板110（例えば、窒化チタンでコーティングされたモリブデン、グラファイト、シリコンでよい）はグリッド電極122と同じ電位（この場合アース）である。堆積の動作パワー密度は少なくとも5W/cm²であることが好ましい。好ましくは、誘電性バリアは、15～150μmの範囲の厚さを有するポリマーフィルムの誘電体カバーを備える。テフロン又はカプトン（デュボン社の商標）が適切な材料の例である。特定の位置で電極間のガス間隙が絶縁破壊（break down）すると、誘電体の上に局所的に電荷が蓄積する。蓄積した電荷による電場は、数秒後に印加電場を局所的に打ち消し、マイクロ放電が消失する。すると直ちに別なマイクロ放電が、別な位置の間隙を橋渡しして出現する。これらのマイクロ放電は、時間と空間に関して電極表面上にランダムに分布する。平均するとそれらは電極表面を均等に網羅する。印加電圧が最大（dV/dt=0）に達するとき、誘電体を通る変位電流は0であり、極性が逆転して絶縁破壊値に達

するまで全ての放電は消失する。誘電体は、1つの放電の期間を制限し、且つ放電を電極表面の全体に均等に広げる。

【0020】グリッド電極と他方の電極の間で発生した原子状水素は、堆積表面まで拡散し、ダイヤモンド堆積に寄与する。冷却された誘電体は非触媒であり、電極表面上での再結合を妨げる。気相中の体積再結合は、電極と基材の間の隙間を僅か数ミリメートルにすることによって回避される。割合に低い動作圧力（好ましくは10～100トル、より好ましくは40トル未満）では、この距離を拡散するための時間は、体積再結合に必要な時間に比較して短く、このため0.75のような割合に高い輸送効率がこの技術によって予測される。適切な圧力×距離の積は10～100トル・cmの範囲であり、より好ましくは、20～40トル・cmの範囲である。

【0021】水素解離の平均位置（図1の電極122と125の間の約半分）と堆積表面の間の距離は数ミリメートルでよく、好ましくは10ミリメートル未満である。電極は、任意の適切な手段によって装着されることができ、例えば、ベースから延びる小さな誘電性ベグやスパーサーの上に、又は絶縁性フレームによって装着される。

【0022】誘電性バリア放電の電気的性能は、図14の等価回路によってモデル化することができ（文献「L. Rosenthal, Soc. Plast. Eng. Tech Pap Ann Tech Conf, 1980」を参照されたい）、ここで、Vは印加電圧、C₁はバリアのキャパシタンス、C₂はガス間隙のキャパシタンス、ダブルアノードのツェナーダイオードは間隙の絶縁破壊電圧を表す。誘電性バリアの放電負荷は主としてリアクタンス性である。これは、直列のコンデンサーと抵抗によって近似することができる。良好なパワー変換のためには、負荷キャパシタンスを相殺し且つ電源と負荷抵抗に整合するための整合回路が必要である。図15に示されたような、一般的な従来技術の誘電性バリアの放電電源回路は、負荷キャパシタンスを相殺するために、セットアップ変圧器の漏れインダクタンスを使用する。この回路は変圧器Tを備える。一般的な整合回路は、変圧器漏れインダクタンスと負荷キャパシタンスの直列の共振を利用する。図15の設計は経済的であるが、電圧によってパワー制御を行うために絶縁破壊電圧よりもかなり高い印加電圧を必要とするといった欠点がある。V₁の近くのV₂で良好なパワー制御を与える回路は、図16のティー（Tee）回路である。L₁とC₁は印加周波数で共振する。この回路のQは隙間を絶縁破壊するのに十分な電圧を提供する。L₂は、放電が開始した後にC₂を相殺するために選択される。ティー回路は、誘電性バリア放電で発生した過渡電圧を除去する低域フィルターとして作用する長所を有する。

【0023】パワー密度は、動作周波数、高められた誘

電率(ε)と絶縁耐力(S)の積、及び絶縁破壊電圧とともに増加する。ダイヤモンド製造が経済的に見合うパワー密度を得るため、誘電体は、 $\varepsilon \cdot S$ の高い積を有するものが選択される。この積 $\varepsilon \cdot S$ は、100 kV/mmより高いことが好ましい。この要件は、テフロンやカプトンのようなフルオロカーボンやポリイミドのポリマーフィルムに結びつく。これらのフィルムの厚さを最少限にすることによって、所定のパワー密度のための印加電圧もまた最少限にされる。即ち、薄いフィルムは、より簡単な電気的設計に結びつく。

【0024】また、誘電体フィルムは、低温を維持するために薄くなければならない。フィルムは、400~1100℃で作動する堆積電極によって加熱される。ポリマーフィルムの一般的な使用温度は200~350℃である。良好な誘電体性能のためには、作動温度は最低限にされるべきである。所与の熱束について、フィルムを貫く温度低下は、その厚さに比例する。

【0025】誘電体バリヤは、隣接した堆積表面からの放射と伝熱によって加熱される。表面上の原子状水素の再結合によってかなりの加熱が生じることがある。不都合な熱負荷を与えることの他に、この再結合は、主要なダイヤモンド成長用物質の不都合なロスをもたらす。ポリマーフィルムは、Hの再結合のための低い付着可能性(sticking probability)のおかげでこのロスを回避する。この冷却されたフィルムは、10⁻⁴未満の付着可能性を有することが好ましい。ポリマーフィルムは、自立性フィルムとして電極に取り付けられることができ、又はコーティング状にスプレーされることもできる。

【0026】図3より以降の図は、図1に関して説明した一般的な型式の装置と原理を用いて実施可能なさらに別な態様を示す。図3の態様において、ソリッド電極125(図1の)は必要でない。図3は、交流電圧電源151と整合回路152を用いて交互の極性に励起される、平行に間隔を設けて配置された電極380(図3にも示している)を利用する。

【0027】図3と4において、グリッド電極は、全て誘電体381で覆われている。図5の態様において、電極は1つ置きに誘電体で覆われている。これらの電極と誘電体の冷却は、中空の電極導電体の中を通して流体を循環させることによって行われる。図6は、もう1つの態様を示し、電圧は、間隔を設けて配置された電極610と625を橋渡しする交流電源651と整合回路652によって印加させ、電極625は誘電体バリヤ630を有する。この場合、ダイヤモンドの堆積は電極610の上である。堆積したダイヤモンドが堆積の間に電気特性を変化させた場合、交流電源及び/又は整合回路がそれを補うためにマニュアルで又は自動的に制御され得ることを理解すべきである。

【0028】図7の態様において、図6と同様に、交流電源651と整合回路652によって電極710と725が励起

される。この場合、電極は同心の円筒状であり、誘電体730が電極725の内側表面を覆う。ダイヤモンドの堆積は、中央の円筒状電極710の表面上である。あるいは、誘電体は電極710を覆うことができ、この場合、堆積は電極725の内側表面上で形成される。電極を覆う少なくとも誘電体だけは、何らかの手段(図示せず)によって冷却されることが好ましい。

【0029】図8の構成において、グリッド電極722(例えば、図2に示した型式でもよく、又は充実円筒状でもよい)が、充実円筒状電極の間に用意される。この図の例において、誘電体730はやはり外側電極725の上に示され、グリッド722と内側電極710はアース電位である。ここでも、若干の変更を加えて、誘電体は内側電極の上に存在することもでき、外側電極の堆積のために、グリッド電極と外側電極がアース電位に維持され、交流電圧が内側電極に印加される。

【0030】図9の構成において、1つ置きのグリッドが交流電位であり(図3~5に示したように)、ダイヤモンド堆積は、基板910の外側表面と基板930の内側表面の双方に形成されることができる。図3~5と同様に、誘電体は、1つ置きのグリッド電極上に又は各グリッド電極に存在することができ、グリッドの冷却が行われることができる。

【0031】図10~13の態様は、1つ以上の堆積チャンパーの中で堆積装置がサイズを増大させることができる仕方を例示する。図10の態様は、基板110、グリッド電極122、ソリッド電極125、及び誘電体カバー130を備え、いずれも図1の構成部分に対応する。また、図1の態様と同様に、交流電源151と整合回路152が接続される。ここで、図10において、電極125はその上面を覆う誘電体1030を有し、別なグリッド電極1022と別な基板1010がさらに提供され、グリッド1033と基板1010はやはりアース電位である。操作は図1の態様と同様であるが、2つの(所望によりそれ以上)の重複されたサブシステムが動作する。

【0032】図11の態様は図3~5の態様と同様であり、同じ参照番号がやはり同等の構成部分を表す。この場合、下の基板310に加えて上の基板1110が存在する。図12の態様において、同様な参照番号がやはり図6と同様な構成部分を表す。この場合、電極625は上面を覆う誘電体1230と上のもう1つの電極1210を備え、この電極1210は電極610と共通に接続され、やはりダイヤモンドの堆積に使用される。図13は、図7~9と同様であることができる複数の堆積サブシステム1350を備えた導電体ブロック1350を例示する。この例において、「外側(outer)」電極は全ユニットで共通でよく、中央の電極(又は場合により基板でもよい)がそれらから絶縁される。図8と9のグリッド電極は、この構成では示されていないが、所望により使用することもできる。

【0033】図17は、本発明の態様の作用を例示する

概略図である。真空チャンバー（図示せず）の中の導電性平行プレート1710と1720は、電源1705によってそれらの間に印加された交流電圧を有する。プレート間の反応領域は、ダイヤモンド生成用ガス（水素と炭化水素ガスが好ましいが、水とアルコールの混合物のような別なガスも使用可能である）と電子発生用ガス（即ち、自由電子がそれから容易に得られるガス）を含む。交流電場が自由電子に作用し、それらを加速させる。それらは中性水素分子にエネルギーを与える。電場の強度は解離を起こすに足るよう設定されるが（約8 eVが必要）、水素の過度のイオン化を起こす（約13 eV）程には高くない。電荷キャリアを発生させるのに衝撃的イオン化は使用されないため（誘電体バリアの放電のように）、アークの不安定が起きず、エネルギーはより均一に分配されることができる。

【0034】自由電子は、電子を容易に失う揮発性物質を用いて導入される。カリウム（K）は、その低価格と低イオン化エネルギー（90 kcal/mol）のため、現状で好ましいと考えられる。例として、50 mmのプレート間隔と、 H_2 濃度の 5×10^{-5} のK濃度を考える。（メタン濃度は、一般に、 H_2 濃度の0.2~1.0%であろう）。Kは電子の衝撃によって殆ど完全にイオン化されると考えることができ、このため、電子濃度はK濃度と同等であろう。この電子密度と印加電場によって維持された2 eVの電子温度において、セルのコンダクタンスは約 $0.017 S/cm^2$ であろう。ガスの間隙を渡して例えば25 V_{rms}の電圧が印加されると、パワー密度は約 $10 W/cm^2$ であろう。誘電体バリアが存在しないことは、誘電体バリア放電の仕方に比較して設備コストが若干低いであろうが、このことは、Kの制御された分圧を維持する必要性によって相殺されるであろう。

【0035】図18は、本発明の1つの態様を例示しており、間隔を設けて配置された平行な導電性プレート1810と1820（図示していないが、任意の適切な手段によって取り付けられる）が、真空ポンプ1808によって維持された圧力を有するチャンバー1805の中に配置される。このプレートは、前述のようなダイヤモンドの堆積に適する材料又はコーティングされた材料からなる。交流電源は1825と示されており、水素ガスとメタンガスが、カリウム源を含むタンク1845を通して供給ライン1835に導入される。

【0036】プレート1810と1820の間のギャップの中の電子が電場からのエネルギーを吸収し、プレート間の領域の中の水素原子を解離させることによってそれを放出し、それによって原子状水素を発生させ、あるいは、その空間中のカリウム（K）ガスをイオン化させることによってより多くの電子を発生させ、それによって、プレート間のスペースの再結合又は逃散による電子のロスをバランスさせる。放電ゾーンは、概ね、影を付けた（sha

ded)領域1815で表される。原子状水素は、プレートの表面まで拡散し、プレート上のダイヤモンド成長の欠陥を直す。また、炭化水素分子（例えば、この場合はメタン）と反応し、ダイヤモンド表面に接触するラジカルを生成させる。

【0037】全ガス圧力、さらに水素、炭化水素種、及びカリウムの分圧、及び堆積が生じるダイヤモンド表面の温度を制御することが望ましい。全圧力の制御は、ガスを供給する速度と真空ポンプがガスを排出する速度をバランスさせることによって達成される。水素分圧と炭化水素種分圧の制御は、一般に、ガス流量コントローラ（図示せず）によって行われる。カリウム分圧の制御は、カリウムが室温ではガスではなくて固体であるため、若干難しい。既知の量でカリウムを導入する便利な方法は、カリウムの蒸気圧が分かっている温度にカリウムを維持し、カリウムの上に又はその中に別なガスを通す方法である。図18の例において、カリウム源は、温度制御されたタンク1845の中の水素化カリウム粉末として提供され、このタンクはヒーター1846によって加熱される。その温度を約400 Kに維持することは、リアクターにとって望ましいと考えられる 10^{-5} Paのレベルのカリウム分圧を与えることができる。リアクター性能の微妙な調節は、放電が望ましい範囲にあるようにカリウム溜の温度（したがって、ガス中のカリウム濃度）を調節することによって行うことができる。

【0038】一般に、装置は出来るだけ高いパワーで運転することが望ましい。1つのマイナス因子は、ダイヤモンドに欠陥を与えることがあるプレート間の局所的アークの発生である。このことを回避するため、プレートの前面を電気的に絶縁することが有益な場合がある。例えば、米国特許出願第08/618428号に記載されたように、ガラス生成用酸化物とダイヤモンド粒子のコーティングを使用することができる。

【0039】図19の態様において、図18と同様な参照番号は同じ又は同様なエレメントを表す。この態様において、リアクターは、1つ以上の堆積表面に電場を平行にして形成される。このリアクターは、概ね上記と同じ仕方で機能するが、但し、電子はカソード1955から放出され、堆積表面に平行に移動し、反応ゾーンの反対端部のアノード1956に到達する。図19において、電源は直流電源1925として示されているが、それに代えて交流電源を使用することもできる。後者の場合、アノードとカソードの役割は、通常の蛍光灯のように、電源の各サイクルで変化する。放電ゾーンは1915と示されている。図19は、セグメントに区画された堆積プレートを示し、即ち、プレート1910はセグメント1910a、1910b、及び1910cに区画され、プレート1920はセグメント1920a、1920b、及び1920cに区画される。このことは、利用可能な作動パワーを高めることによって行われる。プレートが連続的な電気経路を形成すると、アークは、電

極とプレート間により容易に生じることができ、それによって、得られるダイヤモンドの品質を低下させる。図19は1つのカソードとアノードを示すが、強いアークの形成の可能性を減らすため、それぞれの複数又は多数を有することが望ましい場合がある。例示の態様において、堆積表面はプレートとして示されているが、電流経路を過度に提供しなければ、任意の形状が許容できるであろう。例えば、曲面状の構造が使用されることもでき、ダイヤモンド膜でコーティングされるべき物体がプレートの位置に配置されることもできる。

【0040】電子発生用ガスの選択は、原材料と設計的考慮によって決まる。割合に揮発性で、割合に容易にイオン化され、ダイヤモンドと容易に反応しない金属が好ましい。I族(Li, Na, K, Rb, Cs)、II族(Mg, Ca, Sr, Ba)、揮発性遷移金属Zn, Cd, Hg, Mn、及び揮発性金属Yb, Tl, Bi, Te, Pbがその候補である。水素化物、炭化物、合金のようなこれらの低結合エネルギーの化合物も使用することができる。自由電子発生物質の選択において、割合に容易なイオン化と相対的な揮発性(気相の不都合な析出を最少限にするため)に加え、原材料のコストと取扱いや保持の容易性も考慮されるべきである。

【0041】電子発生用ガスの濃度は、かなりの数の電子(放電中の自由電子の大部分)を発生させるのに十分高いことが必要であるが、ダイヤモンドの生成を妨害する程に高くすべきでない。殆どの原材料にとって、 10^{-2} ~ 10^{-1} の相対濃度が適切であるが、低い導電率(conductivity)が必要な条件において、非常に容易にイオン化できるエレメントが存在する場合は比較的低い値が望ましく、より高い導電率が必要な場合には比較的高い値が望ましい。今のところ最も好ましい原材料はKであり、水素に対するKの好ましい濃度は 10^{-3} ~ 10^{-4} である。

【0042】運転圧力は、気相中で再結合する水素の性向によって制限される。これは圧力を約150トール未満に制限するであろう。成長速度は低圧では遅くなり、妥当な堆積速度は0.01トール未満の圧力で生じないであろう。これらの配慮は、一般に、その他のCVDダイヤモンド成長技術に概ね共通する。今のところ好ましい圧力範囲は1~50トールである。堆積プレートの間隔として、上限は、リアクターが過度に大きくなくて且つ拡散によってプレートの外側領域に原子状水素を無駄にしないことの要件によって決まる。30cmを上回る間隔は有用ではなさそうである。下限としては、ガスの平均自由行程が間隔と同じレベルであれば、効率的な水素解離は生じないであろう。また、0.5mm未満の間隔は、機械的理由によって保持が極めて難しい。今のところ好ましい堆積プレートの間隔は5~25mmである。

【0043】堆積表面の温度は、500~1200℃の

ダイヤモンド生成範囲に保持されることが必要である。このことは、放電のためのパワーを制御することによって、また、ダイヤモンドが生成する表面から例えば熱交換手段(図示せず)で熱を奪うことによって行われる。多重方式や前述したその他の構造は、自由電子励起の仕方の組み合わせて採用され得ることを理解すべきである。

【0044】本発明の好ましい態様は以下の通りである。ダイヤモンド生成用ガスは、水素ガスと炭化水素ガスを含む。電子源ガスは、Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, Mn, Yb, Tl, Bi, Te, Pb、これらの水素化物、これらの炭化物、及びこれらの合金のガスからなる群より選択されたガスを含む。

【0045】堆積環境中の水素ガスの圧力は1~50トールである。電子源ガスはカリウムであり、水素に対するKの好ましい濃度は 10^{-3} ~ 10^{-4} である。電場を印加するための手段は、反応ゾーンを収容する間隔を設けて配置された導電性プレートを備える。

【0046】堆積表面は少なくとも1つの導電性プレートの上に位置する。堆積表面は導電性プレートの双方の上に位置する。堆積表面は、反応ゾーンを収容するプレートを含んでなり、電場を印加する手段は、そのプレートから間隔を設けて配置されてやはり反応ゾーンを収容する電極を含んでなる。

【0047】ダイヤモンド生成用ガスと電子源ガスを反応ゾーンに供給するための手段は、カリウム蒸気を反応ゾーンに供給する手段を含んでなる。カリウム蒸気を供給する手段は、加熱されたカリウム源にガスを通過させる手段を含んでなる。本発明を、特定の好ましい態様に関して説明してきたが、当業者には、本発明の技術的思想と範囲の中でいろいろな変更が可能であろう。例えば、供給ガスは個別に供給することもでき、均一性を容易にするために複数の供給箇所が使用されることもできる。

【図面の簡単な説明】

【図1】米国特許出願第08/607279号に記載の装置と方法を説明する、部分的に概略図で部分的にブロック状で示した図である。

【図2】米国特許出願第08/607279号に記載の装置と方法を説明する、部分的に概略図で部分的にブロック状で示した図である。

【図3】米国特許出願第08/607279号に記載の装置と方法を説明する、部分的に概略図で部分的にブロック状で示した図である。

【図4】米国特許出願第08/607279号に記載の装置と方法を説明する、部分的に概略図で部分的にブロック状で示した図である。

【図5】米国特許出願第08/607279号に記載の装置と方法を説明する、部分的に概略図で部分的にブロック状で示した図である。

ック状で示した図である。

【図6】米国特許出願第08/607279号に記載の装置と方法を説明する、部分的に概略図で部分的にブロック状で示した図である。

【図7】米国特許出願第08/607279号に記載の装置と方法を説明する、部分的に概略図で部分的にブロック状で示した図である。

【図8】米国特許出願第08/607279号に記載の装置と方法を説明する、部分的に概略図で部分的にブロック状で示した図である。

【図9】米国特許出願第08/607279号に記載の装置と方法を説明する、部分的に概略図で部分的にブロック状で示した図である。

【図10】米国特許出願第08/607279号に記載の装置と方法を説明する、部分的に概略図で部分的にブロック状で示した図である。

【図11】米国特許出願第08/607279号に記載の装置と方法を説明する、部分的に概略図で部分的にブロック状で示した図である。

【図12】米国特許出願第08/607279号に記載の装置と方法を説明する、部分的に概略図で部分的にブロック状で示した図である。

【図13】米国特許出願第08/607279号に記載の装置と方法を説明する、部分的に概略図で部分的にブロック状で示した図である。

【図14】米国特許出願第08/607279号に記載*

*の装置と方法を説明する、部分的に概略図で部分的にブロック状で示した図である。

【図15】米国特許出願第08/607279号に記載の装置と方法を説明する、部分的に概略図で部分的にブロック状で示した図である。

【図16】米国特許出願第08/607279号に記載の装置と方法を説明する、部分的に概略図で部分的にブロック状で示した図である。

【図17】本発明の理解に役立つ概念図である。

10 【図18】本発明の方法のある態様を実施するのに有用な、本発明のある態様にし上がった装置の概略図である。

【図19】本発明の方法の別な態様を実施するのに有用な、本発明の別な態様にし上がった装置の概略図である。

【符号の説明】

100…本発明の実施に有用な装置

105…真空チャンバー

110…基板

111…ベース

122…グリッド電極

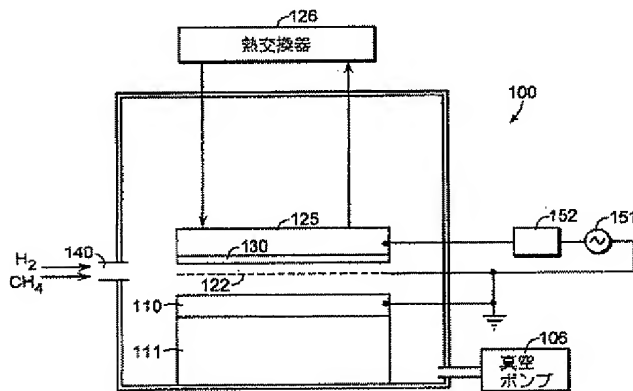
125…ソリッド電極

130…誘電性カバー

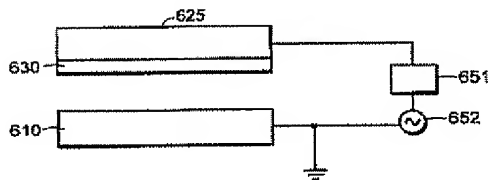
151…交流電源

152…整合回路

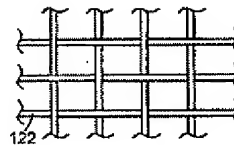
【図1】



【図6】

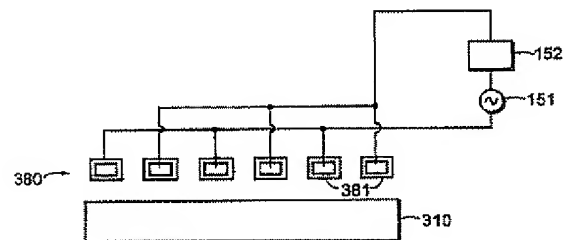


【図2】

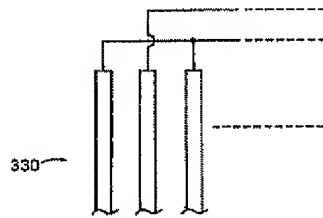


【図5】

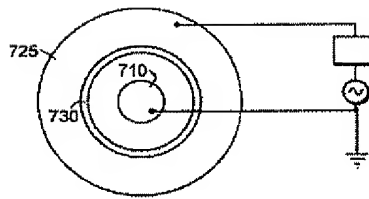
【図3】



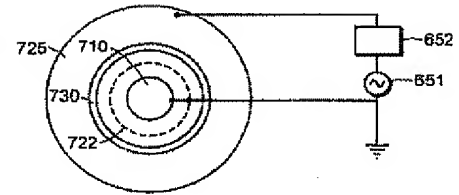
【図4】



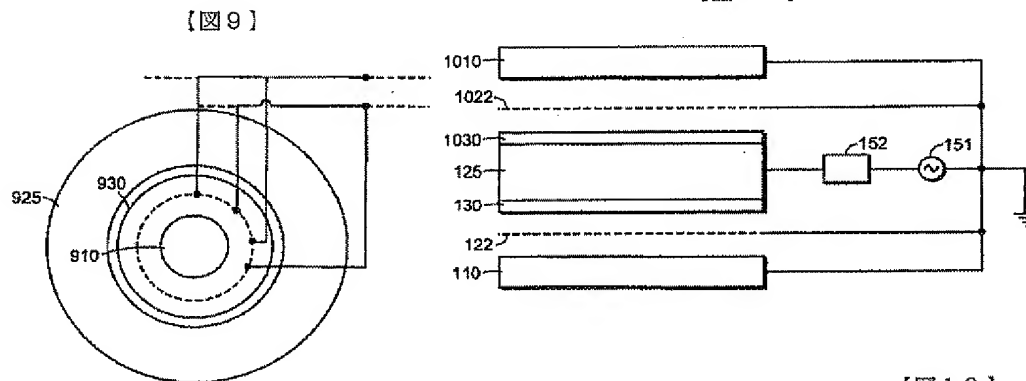
【図7】



【図8】

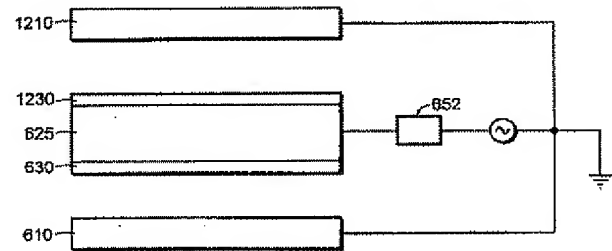
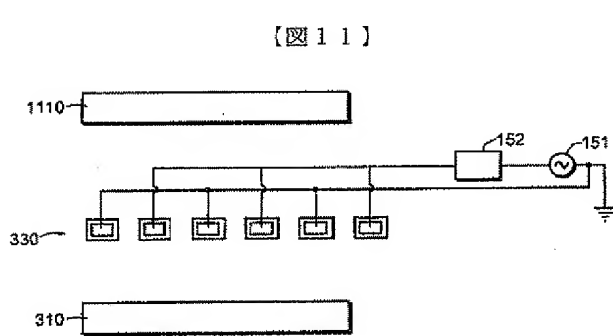


【図10】



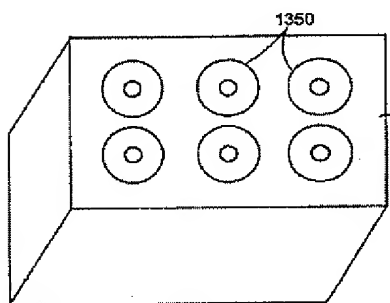
【図12】

【図11】

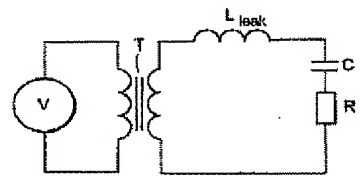
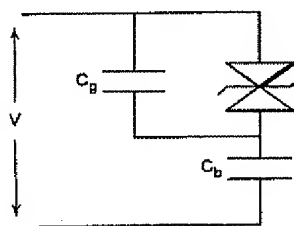


【図15】

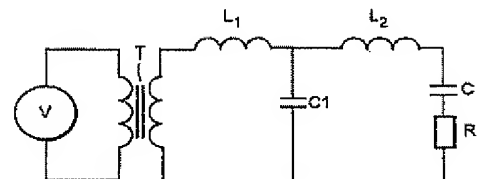
【図13】



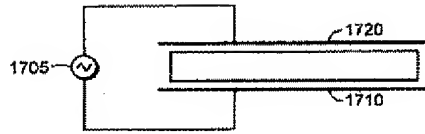
【図14】



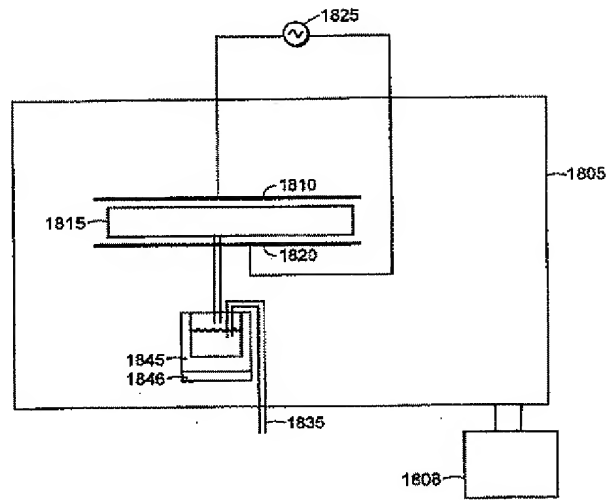
【図16】



【図17】



【図18】



【図19】

